

КЛАССИФИКАЦИЯ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ ТРОЙНЫХ РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СИСТЕМ

Л.А. Серафимов, профессор, А.В. Фролкова, ассистент,
В.В. Илларионов, аспирант

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: illarionovvv@inbox.ru

Предложена классификация диаграмм состояния трехкомпонентных систем с учетом наличия различного количества областей как двух-, так и трехфазного расслаивания.
Triple stratified systems equilibrium diagrams classification with account taken of different quantity of areas for both two- and three-phase stratification has been offered.

Ключевые слова: диаграммы состояния, область расслаивания, классификация, уравнение Шлефли-Коши, уравнение Эйлера.

Key words: equilibrium diagrams, area of stratification, classification, Schlöfli-Cauchy equation, Euler equation.

В основе любых научных знаний лежит систематизация информации. Основным видом систематизации является классификация, то есть распределение объектов по группам, классам, типам на основе установления их сходства или различия между ними.

Классификации диаграмм фазового равновесия уделялось значительное внимание и 30, и 20 лет назад, и на сегодняшний день эта задача не потеряла своей актуальности.

Различают классификацию порядка и классификацию эквивалентности. Первую можно применить, если известно все множество классифицируемых объектов. В основе второй лежит какое-либо свойство или несколько свойств. При классификации диаграмм в основу берется свойство смеси, а именно совокупность особых точек с индексом +1 или -1 [1]. При этом учитывается, что динамические системы дистилляции и ректификации реализуют только особые точки типа обобщенного узла или обобщенного седла.

Первая классификация диаграмм фазового равновесия бинарных систем была предложена Свентославским [2] и основывалась на отклонении от закона Рауля. В настоящее время для бинарных систем классической принято считать классификацию, основанную на топологических свойствах, как частный случай многокомпонентных смесей.

Для тройных систем также широко известны три классификации. Это классификация Ю.В. Гурикова [3], классификация В.Т. Жарова [4], и классификация, предложенная Л.А. Серафимовым в [1] и подробно описанная в [5]. Все они отличаются обозначением того или иного типа или включением антиподов [4]. Однако все предложенные классификации рассматривают тройные системы с гомогенной жидкой фазой. Системам с расслаивающейся жидкой фазой уделялось значительно меньше внимания. В работе [6] была предложена классификация

диаграмм состояния тройных расслаивающихся систем. Автор использовал уравнение Шлефли-Коши с целью получения всего множества диаграмм фазового равновесия трехкомпонентных систем, при этом использовал следующее ограничение: внутри симплекса размерности m , соответствующего множеству составов $m+1$ компонентной жидкой смеси, может находиться не более одной области расслаивания с $m+1$ жидкими фазами. Однако, ряд диаграмм, приведенных в [6], не подчиняются уравнению Эйлера [7–9].

В работе [10] предложена новая классификация диаграмм состояния тройных расслаивающихся систем. Автор также учитывал критические многообразия, что позволило снять противоречия, связанные с невыполнением уравнения Шлефли-Коши или Эйлера. Однако и здесь рассмотрены трехкомпонентные системы, на бинарных составляющих которых возможна только одна область расслаивания.

В [11] рассмотрен случай бинарной системы с двумя областями расслаивания. Позже подобные системы были математически смоделированы [12]. В работе [13] приведена классификация диаграмм состояния бинарных систем с одной и двумя областями расслаивания. При переходе к тройным смесям диаграмма состояния может значительно усложняться, поскольку помимо двухфазного, в системе могут присутствовать области трехфазного расслаивания, причем их расположение и сочетание настолько разнообразно, что число диаграмм состояния может достигать десятка сотен.

В связи с этим до сих пор остается актуальным вопрос классификации диаграмм состояния тройных расслаивающихся систем.

Рассмотрим основные особенности такого рода диаграмм. Во-первых, это количество областей двухфазного расслаивания на границах концентрационного симплекса (рис.1 а). Их число может варьироваться от 1 до 6.

Последнему случаю отвечает диаграмма, когда на всех бинарных составляющих имеется по две области двухфазного расслаивания. Системы такого рода пока не известны, однако, нельзя исключать возможность их существования, поскольку такие системы не являются термодинамически противоречивыми.

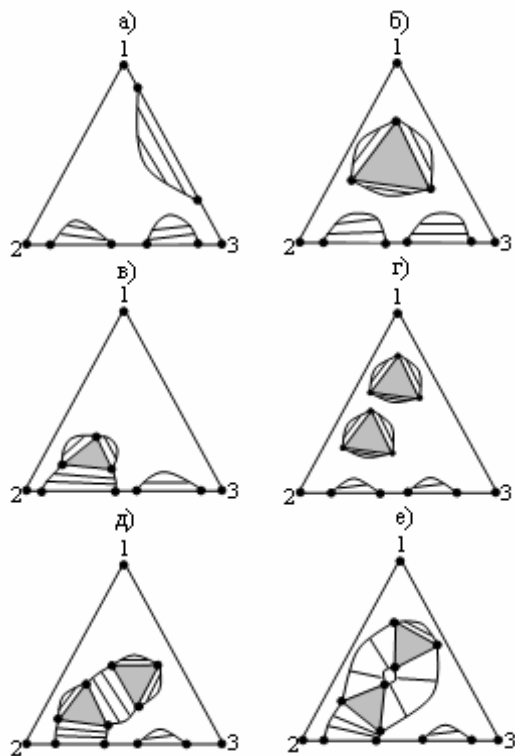


Рис. 1. Диаграммы состояния трехкомпонентных систем с различным числом областей расслаивания.

Во-вторых, это наличие областей трехфазного расслаивания, их количества, а также расположения в концентрационном симплексе системы. Области расслаивания могут не касаться своими границами областей двухфазного расслаивания бинарных составляющих (рис. 1б) или иметь с последними общие границы (рис. 1в). В случае если в системе имеется больше одной области трехфазного расслаивания, то здесь возможен ряд случаев:

- области трехфазного расслаивания не имеют общих границ (рис. 1г);
- области трехфазного расслаивания соединены между собой одной областью двухфазного расслаивания (рис. 1д);
- области трехфазного расслаивания соединены двумя областями двухфазного расслаивания (рис. 1е).

Общим свойством ряда концентрационных симплексов является подчинение альтернативной суммы всех геометрических элементов симплексов уравнению Шлефли-Коши (1):

$$\alpha_0 - \alpha_1 + \alpha_2 = 2, \quad (1)$$

где α_0 – число точек на диаграмме состояния; α_1 – число линий; α_2 – число областей, в том числе следует учитывать область вне фазового треугольника.

Взаимосвязь между элементами диаграммы расслаивания дается уравнением Эйлера (2):

$$\sum \alpha_0 q = 2\alpha_1, \quad (2)$$

где: q – количество связей точки.

На примере диаграммы состояния трехкомпонентной системы, приведенной на рис. 1в, проиллюстрируем выполнение обоих уравнений: здесь $\alpha_0 = 10$; $\alpha_1 = 15$; $\alpha_2 = 7$. Следовательно, согласно уравнению Шлефли-Коши: $\alpha_0 - \alpha_1 + \alpha_2 = 10 - 15 + 7 = 2$. Условие выполняется. Из 10 точек 3 точки (вершины треугольника) имеют $q = 2$, 4 точки – $q = 3$ и три – $q = 4$. Отсюда следует:

$$\begin{cases} \sum \alpha_0 q = 3 \cdot 2 + 4 \cdot 3 + 3 \cdot 4 = 30; \\ 2\alpha_1 = 2 \cdot 15 = 30 \end{cases} \quad \text{условие выполняется.}$$

Классификация диаграмм состояния тройных систем будет основана на анализе областей двух- и трехфазного расслаивания, их количестве и расположении в концентрационном симплексе.

Представим обозначение классификации следующим набором символов:

$$A.B.C.D.E.F. \quad (3)$$

Первый символ – А отвечает за число компонентов в системе. В нашем случае $A=3$. Символ В обозначает число областей двухфазного расслаивания в бинарных составляющих тройных систем. С точки зрения числа таких областей, диаграммы, содержащие не более одной области расслаивания в бинарных составляющих или две области двухфазного расслаивания на одной составляющей – неразличимы. В связи с этим, предлагается вести учет областей на каждой из бинарных составляющих, а именно В [1-2, 1-3, 2-3]. Использование данного приема целесообразно в реальных системах, поскольку в данном случае будет иметь принципиальное значение принадлежность области расслаивания той или иной бинарной составляющей.

Символ С – это число областей двухфазного расслаивания внутри концентрационного симплекса, которые связаны либо исключительно с областями трехфазного расслаивания, либо не имеет общих границ ни с какой другой областью (циклы).

Символ D – это число областей трехфазного расслаивания. E – число общих границ областей трехфазного и двухфазного расслаивания бинарных составляющих. F – определяет связь областей трехфазного расслаивания в концентрационном симплексе системы, а именно

число общих областей двухфазного расслаивания.

Следует отметить, что класс системы определяется первыми четырьмя символами, а именно A.B.C.D. Символы E и F определяют тип системы.

Рассмотрим ряд примеров, когда в системе отсутствует область трехфазного расслаивания. Здесь возможны следующие случаи: 3.1.0.0, 3.1.1.0, 3.2.0.0, 3.2.1.0, 3.3.0.0, 3.3.1.0, 3.4.0.0, 3.4.1.0, 3.5.0.0, 3.5.1.0, 3.6.0.0, 3.6.1.0. Последовательность (3) в классификации в данном случае ограничена четырьмя символами, поскольку в отсутствие области трехфазного расслаивания символы E и F утрачивают свой смысл. Систе-

мы, содержащие не более одной области двухфазного расслаивания в бинарных составляющих, могут относиться к классам 3.1.0.0, 3.1.1.0, 3.2.0.0, 3.2.1.0, 3.2.2.0, 3.3.0.0, 3.3.1.0, 3.3.2.0 (рис. 2). Причем сюда относятся случаи, как с закрытыми, так и с открытыми бинодалями. Случаи б, в; г, д; ж, з и к, л являются подтипами одного и того же типа системы. Однако подтипы в настоящей классификации учтены не будут, поскольку при переходе к более сложным системам число подтипов может достигать десятков. В диаграммах состояния е-м присутствуют циклы, количество которых в некоторых случаях подтипов представленного класса может достигать двух.

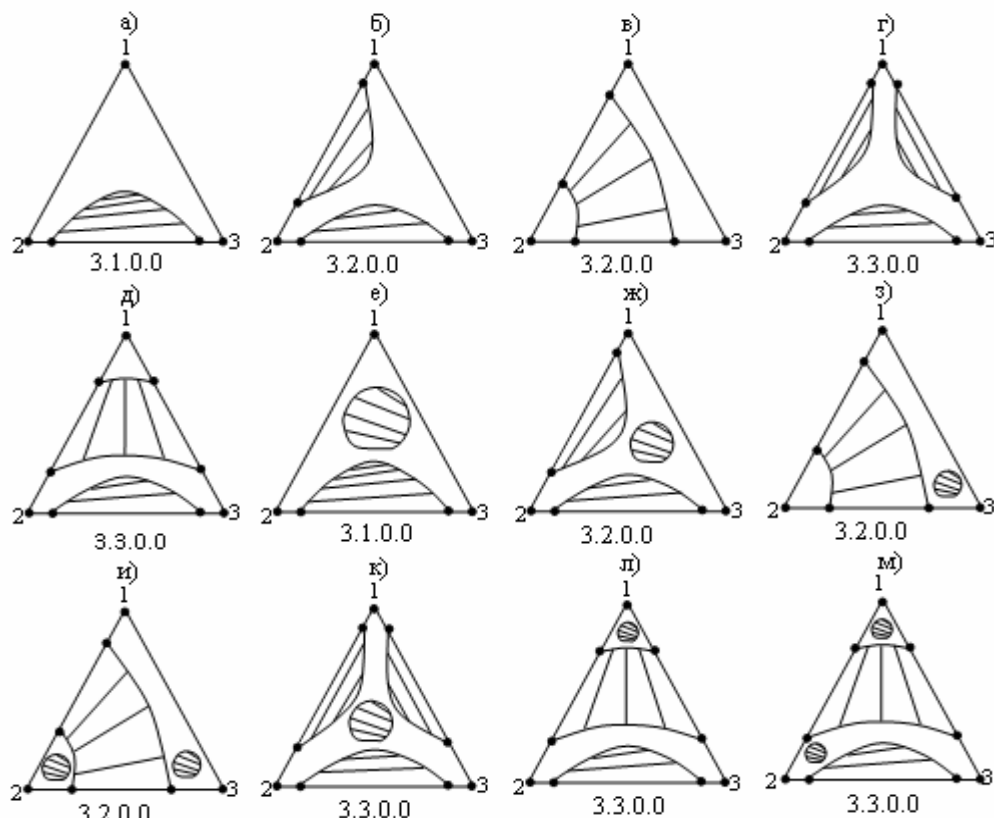


Рис. 2. Диаграммы состояния трехкомпонентных систем с одной областью расслаивания на бинарной составляющей.

Системы, содержащие две области двухфазного расслаивания хотя бы в одной из бинарных составляющих, могут относиться к следующим классам: 3.2.0.0, 3.2.1.0, 3.3.0.0, 3.3.1.0, 3.4.0.0, 3.4.1.0, 3.5.0.0, 3.5.1.0, 3.6.0.0, 3.6.1.0. На рис.3 представлены все случаи, за исключением систем с открытыми бинодалями (последние являются подтипами представленных систем) и систем с циклами. Диаграммы в и г, относящиеся к классу 3.4.0.0, легко различить, если расписать принадлежность областей бинарным составляющим: 3.4 [2,1,1].0.0 и 3.4 [2,2,0].0.0, соответственно. Количество циклов в диаграммах состояния систем с двумя областями двухфазного расслаивания на бинарных составляющих в различных подтипах с открытыми бино-

далями может достигать 4, например 3.6.4.0.

При рассмотрении следующих классов, ограничимся несколькими примерами, поскольку количество диаграмм состояния тройных систем доходит до десятков сотен. Также не будем затрагивать системы с циклами двухфазного расслаивания.

Далее перейдем к случаю, когда в системе имеется одна область трехфазного расслаивания. Разберем ряд примеров: область является «изолированной» или имеет общую границу с областью двухфазного расслаивания бинарной составляющей. В последовательности (3) рассматриваемой классификации у такого рода систем будет отсутствовать только символ F. Указанные случаи представлены на рис. 4.

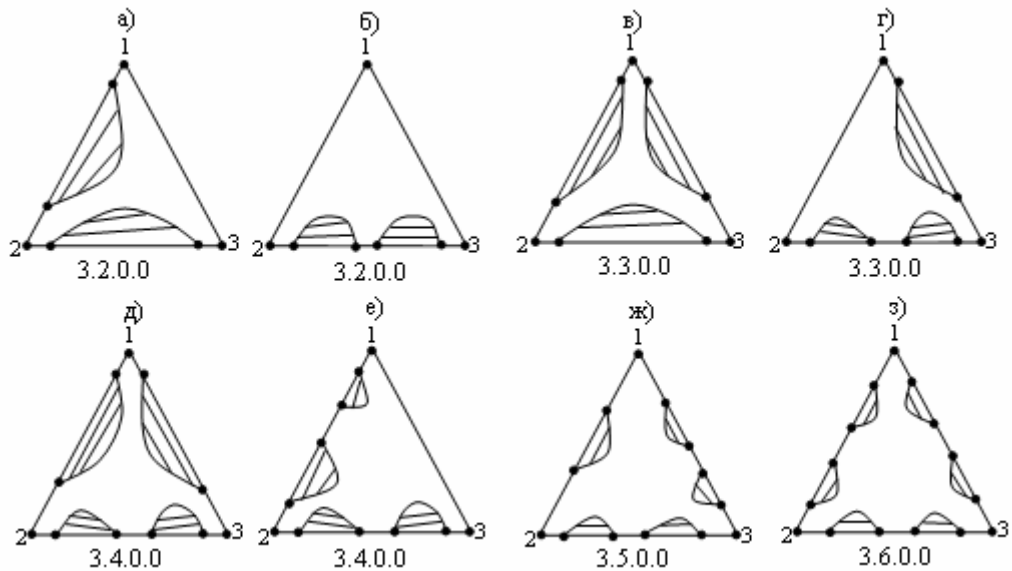


Рис. 3. Диаграммы состояния трехкомпонентных систем с двумя областями расслаивания на бинарной составляющей.

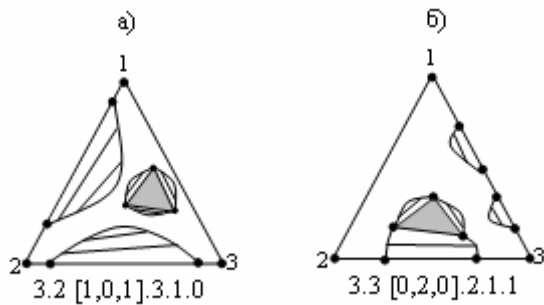


Рис. 4. Диаграммы состояния трехкомпонентных систем с одной областью трехфазного расслаивания.

Рассмотрим системы, в которых имеется две или более областей трехфазного расслаивания. В этом случае последовательность (3) классификации будет полной, поскольку появляется вероятность существования общих областей двухфазного расслаивания между областями трехфазного расслаивания.

В качестве примера приведем диаграмму 3.2 [0,0,2] и рассмотрим все возможные для нее случаи (рис. 5).

Из рис. 5 видно, что для диаграмм 3.2[0,0,2].0.0 возможны два подтипа – а и б. Аналогично, подтипы можно выделить для диаграмм 3.2 [0,0,2].3.1.0, 3.2 [0,0,2].4.2.0.2, 3.2 [0,0,2].5.2.0.1, 3.2 [0,0,2].3.2.2.1, 3.2 [0,0,2].6.2.0.0, 3.2 [0,0,2].4.2.2.0.

С увеличением числа областей двух- и трехфазного расслаивания растет и число подтипов диаграмм состояния. У подтипов одинаковое число общих границ трехфазного расслаивания и двухфазного расслаивания бинарных составляющих, а также одинаковое число общих областей двухфазного расслаивания, гранича-

щих с областями трехфазного расслаивания. Подтипы различаются только расположением областей в концентрационном симплексе, наличием открытых или закрытых бинодалей.

На рис. 6 представлены примеры более сложных систем.

Подведем итоги:

1. Предложена новая классификация диаграмм состояния тройных расслаивающихся систем, базирующаяся на анализе областей двух- и трехфазного расслаивания, их количестве, и границ соприкосновения.

2. Последовательность символов классификации представлена в виде: A.B.C.D.E.F. Первые четыре символа определяют класс системы (число компонентов системы, количество областей двухфазного расслаивания на бинарных составляющих, количество областей двухфазного расслаивания внутри концентрационного симплекса, количество областей трехфазного расслаивания). Символы E и F определяют тип диаграммы, а именно взаимное расположение областей двух- и трехфазного расслаивания.

3. Для тройных систем в последовательности (3) классификации A является неизменным числом и равно 3. Диапазон изменения B - от 1 до 6, при этом для систем, содержащих не более одной области расслаивания B может принимать значения 1, 2, 3, а для систем, в которых хотя бы на одной из бинарных составляющих имеется две области расслаивания B меняется от 2 до 6. Для различия систем такого рода было дополнительно внесено уточнение, а именно определение областей двухфазного расслаивания по бинарным составляющим [1-2, 1-3, 2-3]. C может принимать значения от 0 до 5. Диапазон изменения D – от 0 до 3.

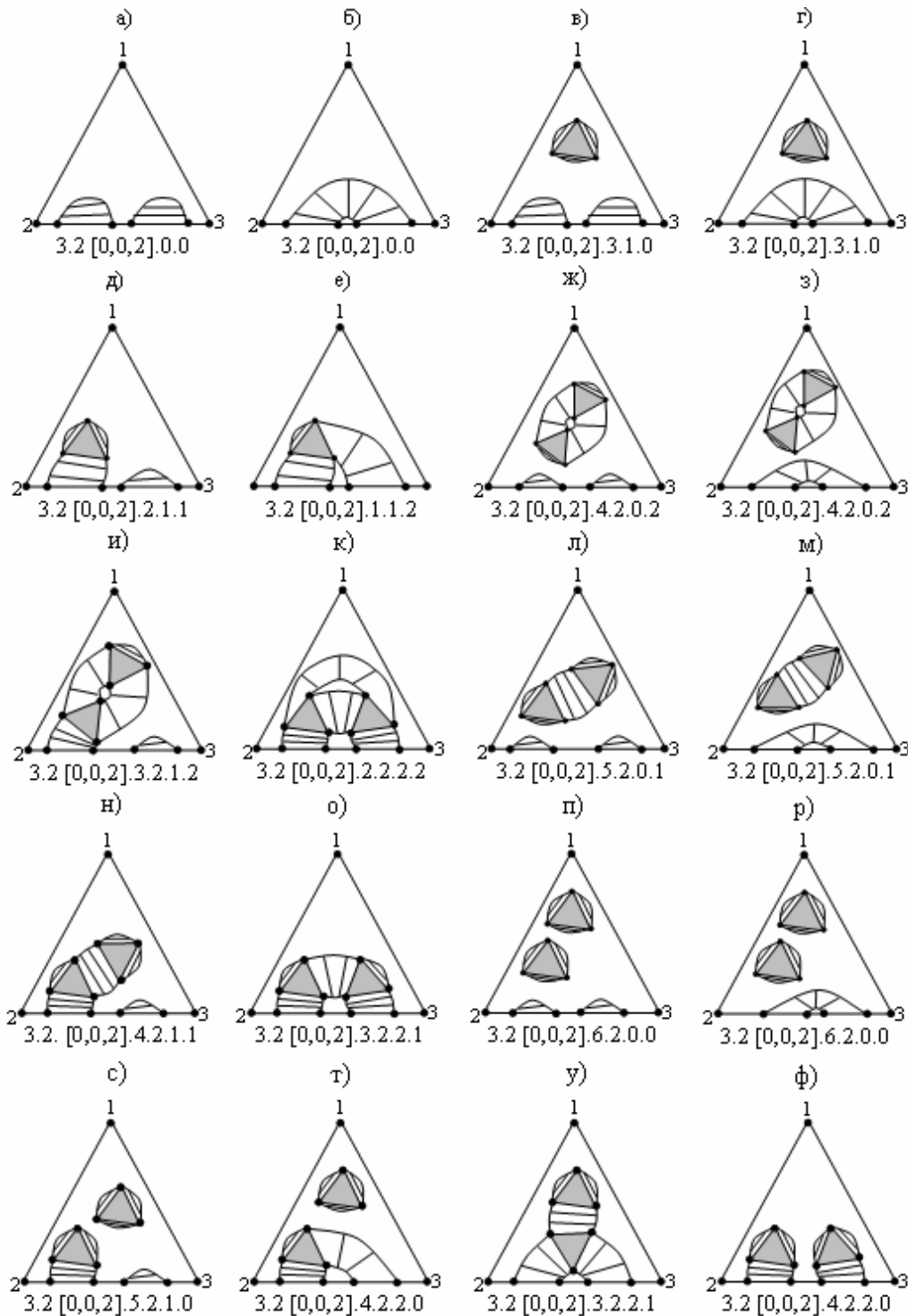


Рис. 5. Различные типы диаграмм состояния трехкомпонентных систем 3.2 [0,0,2].

4. Параметр E в последовательности классификации может принимать значения от 0 до 6, при этом всегда $E \leq B$ и $E \leq D$; F может меняться от 0 до 3.

Если в системе отсутствует область трехфазного расслаивания символы E и F утрачивают свой смысл и в последовательности (3) классификации не отражаются. Если $D=1$, в (3) отсутствует только параметр F , при этом E может принимать значения 0 или 1.

5. Количество диаграмм состояния тройных

расслаивающихся систем с учетом всех подтипов может достигать десятков сотен. Используя предложенную классификацию можно легко подсчитать число типов диаграмм состояния, принадлежащих любому классу. Если принять, что $D_{\max}=3$, то количество типов диаграмм согласно классификации равно 327, без учета внутренних циклов двухфазного расслаивания.

6. Альтернативная сумма всех геометрических элементов симплекса каждой из представленных диаграмм состояния подчиняется

уравнению Шлефли-Коши. Для внутренних и граничных элементов концентрационного сим-

плекса наблюдается строгое соответствие характеристик Эйлера.

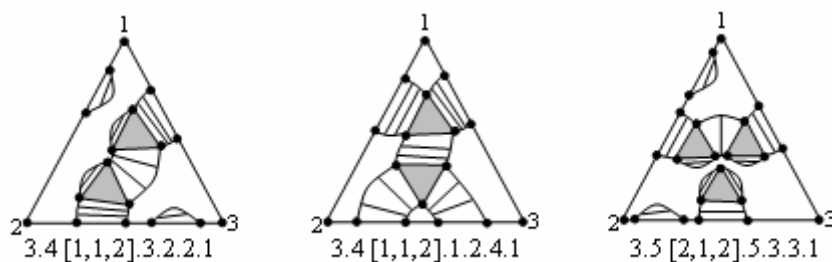


Рис. 6. Сложные структуры диаграмм состояния трехкомпонентных систем, относящихся к разным классам.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Серафимов Л.А. Теоретические принципы построения технологических схем ректификации неидеальных многокомпонентных смесей: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. – М., 1967. 22 с.
2. Свентославский В.А. Азеотропия и полиазеотропия / Пер. с англ. под ред. Л.А. Серафимова. – М.: Химия, 1968. 244 с.
3. Гуриков Ю.В. Некоторые вопросы структуры диаграмм двухфазного равновесия жидкость–пар тройных гомогенных растворов // Журн. физ. химии. 1958. Т. 32. № 9. С. 1980–1996.
4. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. – Л.: Химия, 1975. 239 с.
5. Серафимов Л.А. Правило азеотропии и классификация многокомпонентных смесей VII. Диаграммы трехкомпонентных смесей // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. № 4. С. 1021–1027.
6. Береговых В.В. Исследование в области физико-химических основ ректификации тройных расслаивающихся смесей: дис. ... канд. техн. наук. – М., 1971. 192 с.
7. Серафимов Л.А. Симплексные числа // Ученые записки МИТХТ. 2002. Вып. 5. С. 3–7.
8. Харари Ф. Теория графов. – М.: Мир, 1973. 302 с.
9. Оре О. Теория графов. – М.: Наука, 1988. 352 с.
10. Фролкова А.К. Теоретические основы разделения многокомпонентных многофазных систем с использованием функциональных комплексов: дис. ... д-ра техн. наук. – М., 2000. 364 с.
11. Френсис Л. Равновесие жидкость–жидкость / Пер. с англ. под ред. Д.С. Циклеса. – М.: Химия. 1969. 239 с.
12. Бабурина Л.В., Маклашина Н.С. Моделирование равновесий жидкость–жидкость–пар для бинарных и трехкомпонентных систем // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 1. С. 86–90.
13. Серафимов Л.А., Фролкова А.В., Илларионов В.В. Элементы множества диаграмм бинарных систем // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. № 3. С. 55–60.